N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 1767

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Nicole PELLETIER - ALLARD

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences Physiques

Sujet de la Thèse : Etude des spectres d'absorption optique des ions cobalt dans un site cristallin tétraédrique.

Soutenue le 21 Juin 1966 devant la Commission d'Examen

M. P. JACQUINOT.....Président

Mme. L. COUTURE.....
MM. S. LEACH..... } Examinateurs
B. R. JUDD.....

d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 1767

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Nicole PELLETIER - ALLARD

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences Physiques

Sujet de la Thèse : Etude des spectres d'absorption optique des ions cobalt dans un site cristallin tétraédrique.

Soutenue le 21 Juin 1966 devant la Commission d'Examen

M. P. JACQUINOT.....Président

Mme. L. COUTURE.....
MM. S. LEACH.....
B. R. JUDD..... } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546023_0015

ÉTUDE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ION Co^{2+} DANS UN SITE CRISTALLIN DE SYMÉTRIE TÉTRAÉDRIQUE APPROCHÉE

Par N. PELLETIER-ALLARD (1),
Laboratoire Aimé-Cotton, C.N.R.S., 92-Bellevue.

Résumé. — L'étude de niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} placé dans un site cristallin de symétrie tétraédrique approchée D_{2d} a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Les résultats théoriques ont été comparés aux données expérimentales dans le cas de $CoCs_3Cl_5$. Différentes approximations ont permis de déterminer l'ensemble des paramètres dont dépend l'hamiltonien du système, et leur ajustement a conduit à un accord satisfaisant entre valeurs calculées et valeurs observées.

Abstract. — A study has been made of the energy levels of the Co^{2+} ion in a D_{2d} tetrahedral site symmetry by use of crystal field theory. Theoretical results and experimental data have been compared for $CoCs_3Cl_5$. The set of parameters of the hamiltonian has been determined with various approximations, and their adjustement shows that a good agreement can be obtained between calculated and observed values.

I. **Introduction.** — L'approximation du champ cristallin a permis d'interpréter les spectres d'absorption de nombreux cristaux renfermant des ions paramagnétiques. Cette théorie a permis, en particulier, de rendre compte des propriétés des ions de terres rares placés dans diverses matrices, pour lesquels le champ cristallin est faible vis-à-vis des autres perturbations, et des propriétés des ions Cr^{3+} dans des matrices de corindon, pour lesquels le champ cristallin est fort.

Il était intéressant de voir si un aussi bon accord était obtenu pour un ion placé dans un champ cristallin tel que son intensité soit d'un ordre de grandeur comparable à celle des autres interactions. Des études préliminaires ont montré que c'était le cas d'un ion Co^{2+} placé dans un site tétraédrique.

Les sels renfermant des ions Co^{2+} tétracoordonnés sont bleus, et leurs spectres sont caractéristiques de leur entourage. Les composés de ce type étudiés jusqu'à présent sont les sels dilués et les complexes organiques et halogénés. Parmi ces derniers, le chlorure double de cobalt et de césium $CoCs_3Cl_5$ présente un intérêt particulier, le grand nombre de données expérimentales permettant d'obtenir des comparaisons précises avec les résultats théoriques.

Le chlorure $CoCs_3Cl_5$ cristallise dans le système quadratique, et les études aux rayons X [1], [2] ont montré qu'il appartient au groupe $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$. La maille élémentaire contient quatre ions Co^{2+} équivalents dont chacun se trouve au centre d'un tétraèdre d'ions Cl^-. Ces tétraèdres $CoCl_4^=$ sont légèrement irréguliers, la symétrie propre au site de l'ion cobalt étant $D_{2d}(\bar{4}\ 2m)$, et nous considérerons par la suite qu'ils possèdent une symétrie tétraédrique approchée.

L'équivalence trou-particule et l'isomorphisme des groupes de symétrie tétraédrique et des groupes de symétrie octaédrique permettent de traiter le problème d'un ion Co^{2+}, de configuration fondamentale $3d^7$, placé dans un champ cristallin tétraédrique de symétrie T_d, comme celui d'un ion de configuration fondamentale $3d^3$ placé dans un champ cristallin octaédrique de symétrie 0 (toutes les notations utilisées dans cet article sont d'ailleurs relatives à ce dernier cas). L'énergie coulombienne des niveaux est la même à un déplacement près de la configuration, et les éléments de matrice du champ cristallin et du couplage spin-orbite sont opposés.

Les premiers essais d'interprétation, au moyen de la théorie du champ cristallin, des spectres d'absorption de cristaux renfermant des ions Co^{2+} dans un site tétraédrique ont été faits par Orgel en 1955 [3]. L'étude la plus complète a été faite par Weakliem [4] qui calcule les niveaux d'énergie du cobalt doublement ionisé, dans le cas d'une symétrie tétraédrique pure par diagonalisation de la matrice relative à l'hamiltonien du système comprenant l'interaction coulombienne, le couplage spin-orbite et le champ cristallin cubique statique, et tente, en cherchant les solutions pour plusieurs valeurs des paramètres utilisés, d'obtenir l'accord avec les spectres de cristaux du type Würtzite.

Pour interpréter avec le plus de rigueur possible les spectres d'absorption de $CoCs_3Cl_5$, nous avons considéré, en plus des interactions précédentes, les effets de la composante axiale du champ cristallin, et le mélange de la configuration fondamentale avec les configurations supérieures. Malgré le grand nombre de transitions vibrationnelles qui s'ajoutent, dans le spectre, aux transitions électroniques, la composante

(1) Cet article donne l'essentiel d'un travail de Thèse. Cette Thèse a été soutenue le 21 juin 1966.

dynamique du champ cristallin a été négligée tout au long du calcul : elle ne pourra être prise en considération qu'au cours d'une étude ultérieure, les raies à zéro phonon ne pouvant être décelées qu'après une détermination théorique précise des niveaux d'énergie. Le nombre des paramètres entrant en jeu est considérable, et l'étude a consisté à chercher lesquels étaient les plus importants, à en déterminer l'ordre de grandeur, et, par approximations successives, à atteindre une valeur relativement exacte d'un nombre suffisant de paramètres pour rendre compte du spectre de façon satisfaisante.

II. **Méthodes de calcul et paramètres employés.** — L'hamiltonien $\mathscr{H}$ du système, en l'absence de champ magnétique, se réduit à l'expression :

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{\text{conf.}} + \mathscr{H}_{\text{Q}} + \mathscr{H}_{\text{SO}} + \mathscr{H}_{\text{crist.}}$$

où les différents termes représentent respectivement l'énergie de configuration, l'interaction coulombienne, le couplage spin-orbite et la composante statique du champ cristallin.

Les trois premiers termes de $\mathscr{H}$ existent déjà dans le cas de l'ion libre; cependant, leurs intensités se trouvent modifiées par l'action de l'entourage de l'ion. La théorie du champ cristallin suppose que l'interaction des électrons avec le milieu environnant est d'origine électrostatique, et que le potentiel électrique produit par les atomes entourant l'ion central possède la symétrie de l'arrangement de ces atomes. On montre alors que l'hamiltonien représentant le potentiel cristallin peut être mis sous la forme $\mathscr{H}_{\text{crist.}} = A_k^q \langle r^k \rangle U_q^{(k)}$; les opérateurs $U_q^{(k)}$ définis par Racah sont proportionnels aux harmoniques sphériques Y_{kq}, solutions de l'équation de Laplace à laquelle obéit le potentiel; les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ (où $\langle r^k \rangle$ est la valeur moyenne de r^k pour les électrons de la couche externe) représentent l'intensité du potentiel cristallin.

La détermination des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ peut se faire soit paramétriquement, en ajustant leurs valeurs jusqu'à ce qu'elles rendent compte le mieux possible des résultats expérimentaux, soit, en utilisant un modèle simplifié du cristal, par calcul direct à partir des données structurales et des valeurs des fonctions radiales. Malheureusement, cette seconde méthode est d'un emploi très difficile et mène à des résultats peu conformes aux données expérimentales [5]. Aussi considérerons-nous, dans l'étude suivante, les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ comme des paramètres. Dans le cas de $CoCs_3Cl_5$, les conditions imposées aux valeurs de k et de q par la symétrie ponctuelle du site des ions Co^{2+} et les propriétés des opérateurs tensoriels limitent les coefficients entrant dans l'expression du potentiel à $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_4^4 \langle r^4 \rangle$, et l'hamiltonien cristallin s'écrit :

$$\mathscr{H}_{\text{crist}} = A_2^0 \langle r^2 \rangle U_0^{(2)} + A_4^0 \langle r^4 \rangle U_0^{(4)} + A_4^4 \langle r^4 \rangle (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}).$$

La symétrie étant cubique approchée, il est intéressant de séparer les actions des composantes cubique et axiale du champ cristallin, en mettant les hamiltoniens correspondants sous la forme :

$$\mathscr{H}_{\text{C}} = 3Dq \left[U_0^{(4)} + 1/2 \sqrt{\frac{10}{7}} (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}) \right]$$

et $\quad \mathscr{H}_{\text{A}} = K U_0^{(2)} + c(U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}).$

Nous utilisons ici, pour faciliter les comparaisons, la constante Dq caractéristique de la composante cubique du champ cristallin qui avait été introduite par Tanabe et Sugano [6], et qui est égale au dixième de la différence d'énergie que possède un électron d entre les états e et f_2. La constante K est définie de façon analogue par $4K = \langle de\ \gamma_3 | H_{\text{A}} | de\ \gamma_3 \rangle - \langle de\ \gamma_1 | H_{\text{A}} | de\ \gamma_1 \rangle$, et le problème revient à déterminer les valeurs :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = K$$

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = 3Dq \qquad A_4^4 \langle r^4 \rangle = 3/2 \sqrt{\frac{10}{7}} Dq + c.$$

Les ordres de grandeur de ces valeurs, ainsi que de celles relatives à l'ion libre, n'étant *a priori* pas connus, il a été nécessaire de procéder par approximations successives et de faire des calculs portant sur des hypothèses différentes. Nous avons tout d'abord considéré certains états comme suffisamment isolés pour pouvoir négliger l'interaction de chacun d'eux avec les autres; les calculs ont été faits dans le schéma $|\beta J\rangle$, et nous avons pu montrer qu'ils menaient à des résultats intéressants pour l'état fondamental ^4F. Dans une seconde hypothèse, nous avons négligé l'action du couplage spin-orbite, et avons développé l'action du champ cristallin sur les états $|\alpha LS\rangle$. Enfin, nous avons fait intervenir simultanément toutes les interactions, et avons même tenu compte de l'influence des configurations supérieures.

Dans tous les cas, nous avons cherché à obtenir le maximum de renseignements qualitatifs à l'aide de la théorie des groupes. Les fonctions d'onde attachées aux représentations irréductibles du groupe R_3 ont été prises comme fonctions de base. Suivant que la partie de symétrie axiale du champ cristallin était ou non négligée, et que les calculs étaient faits dans le schéma $|\alpha LS\rangle$ ou $|\beta J\rangle$, les décompositions en groupes cubique 0 ou quadratique D_{2d} simples ou doubles ont permis de suivre la levée de dégénérescence progressive des niveaux au cours des différentes approximations. Pour éviter toute ambiguïté quant au groupe utilisé au cours d'un calcul, nous avons employé les notations A_1, A_2, E, F_1, F_2 de Mulliken pour le groupe cubique simple et les notations Γ_N de Bethe pour les autres groupes, en ajoutant un astérique lorsqu'il s'agit des représentations Γ_6 et Γ_7 du groupe quadratique double.

III. **Résultats expérimentaux.** — Les spectres d'absorption ont été obtenus en lumière polarisée sur des

lames cristallines orientées parallèlement et perpendiculairement à l'axe quaternaire du cristal. La comparaison entre les spectres obtenus pour les deux orientations du vecteur champ électrique de la lumière relativement à cet axe a montré que les transitions observées étaient de nature dipolaire électrique. Les expériences ont été réalisées dans les domaines de l'infrarouge [7], du visible [8] et de l'ultraviolet [9] pour plusieurs températures des échantillons (300 °K; 77 °K; 17,3 °K; 14,5 °K; 4,2 °K; 1,6 °K). Elles ont mis en évidence, vers les basses fréquences, trois bandes très larges (2 500 cm^{-1} environ) et non structurées, à 3 100 cm^{-1}, 5 400 cm^{-1} et 15 300 cm^{-1}, ces deux dernières extrêmement intenses. Le spectre comprend, de plus, une série de bandes de largeurs et d'intensités plus faibles, de structure bien apparente, à 17 700, 19 200, 22 600, 24 400, 26 600, 31 000 et 32 500 cm^{-1}, les bandes 19 200 cm^{-1} et 32 500 cm^{-1} ayant une intensité nettement supérieure aux autres (*fig.* 1 et 2).

La raie 17 308 cm^{-1} est seule assez fine pour que soit observable la séparation de ses composantes sous l'action d'un champ magnétique externe. L'étude de l'effet Zeeman transversal de cette raie a donc été faite pour les différentes orientations relatives des axes du cristal, du vecteur champ magnétique et des directions de polarisation, et pour plusieurs valeurs de l'intensité du champ magnétique.

FIG. 1. — Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption visible de $CoCs_3Cl_5$.

a) Champ électrique de l'onde E parallèle à l'axe quaternaire.

b) Champ électrique de l'onde E perpendiculaire à l'axe quaternaire.

Lorsque le vecteur champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal, les séparations $\delta_{//}$ des sous-niveaux de base B et des sous-niveaux excités E entre lesquels se font les transitions sont des fonctions linéaires de

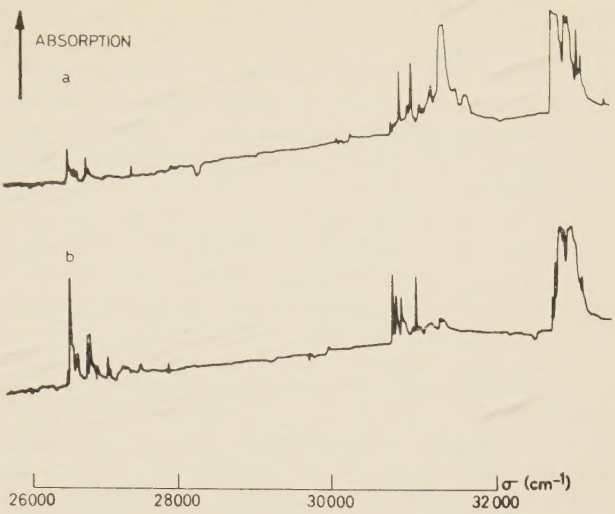

FIG. 2. — Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption ultraviolette de $CoCs_3Cl_5$.

a) Champ électrique de l'onde E parallèle à l'axe quaternaire.

b) Champ électrique de l'onde E perpendiculaire à l'axe quaternaire.

l'intensité H du champ magnétique. Elles sont égales respectivement à :

$$\delta_{//}(B) = (7{,}03 \pm 0{,}12)\ \beta H\ cm^{-1}$$
$$\delta_{//}(E) = (2{,}15 \pm 0{,}04)\ \beta H\ cm^{-1}$$

(β étant le magnéton de Bohr) [10].

Si l'on attribue les spins effectifs 3/2 au doublet de base de plus basse énergie et 1/2 au doublet excité, on peut exprimer ces résultats au moyen des coefficients g introduits dans les hamiltoniens de spin, et qui valent ici :

$$g_{//}(B) = 2{,}34 \pm 0{,}04$$
$$g_{//}(E) = 2{,}15 \pm 0{,}04.$$

Lorsque le vecteur champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cristal, la séparation $\delta_{\perp}(E)$ des sous-niveaux excités reste une fonction linéaire de l'intensité du champ magnétique. Elle est égale à $\delta_{\perp}(E) = (2{,}65 \pm 0{,}07)\ \beta H\ cm^{-1}$, le facteur de séparation spectroscopique correspondant valant :

$$g_{\perp}(E) = 2{,}65 \pm 0{,}07.$$

L'écartement $\delta_{\perp}(B)$ des sous-niveaux de base, au contraire, ne varie pas linéairement avec l'intensité du champ H, et on peut en rendre compte au moyen d'un hamiltonien de spin de la forme

$$\mathcal{H} = g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + D[S_z^2 - S(S+1)]$$

caractéristique de la séparation Zeeman de deux doublets distants de $2D$. De plus, on a pu mettre en évidence qu'à la fois l'énergie et la polarisation des composantes Zeeman sont fonctions périodiques de l'angle φ que fait un axe binaire du cristal pris comme

référence, avec la direction du champ magnétique [11], [12], les deux phénomènes ayant une période de $\pi/2$. Pour caractériser la grandeur de l'anisotropie énergétique, on peut introduire un facteur de séparation spectroscopique fictif $g_\perp(\Phi)$ qui, pour les positions extrêmes des sous-niveaux Zeeman, prend les valeurs :

$$g_\perp\left(n\frac{\pi}{2}\right) = 2{,}30 \pm 0{,}04$$

$$g_\perp\left(\frac{\pi}{4} + n\frac{\pi}{2}\right) = 2{,}20 \pm 0{,}04.$$

L'étude de l'effet Zeeman perpendiculaire à l'axe a montré que, dans le cas d'un refroidissement lent, il se produit un changement de phase se traduisant par un abaissement de la symétrie du cristal [11]. Cette symétrie biaxe ne manifestant ses effets que dans ce phénomène particulier, l'étude théorique a été faite pour le cas d'une symétrie uniaxe.

IV. **Étude des niveaux issus de ^4F.** — La levée de dégénérescence du multiplet ^4F par les différentes perturbations, lorsque l'ion Co^{2+} est placé dans un champ cristallin de symétrie D_{2d} (*fig.* 3), est obtenue

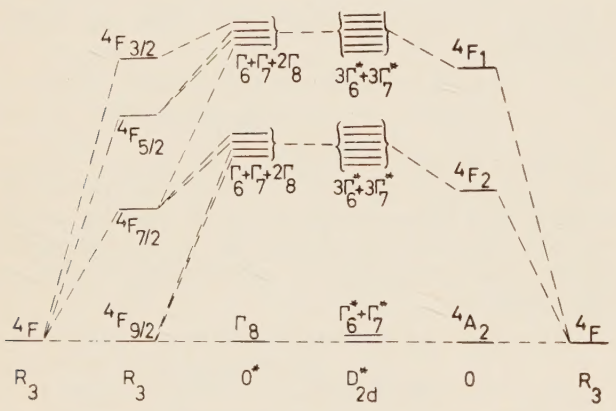

FIG. 3. — Décomposition de l'état ^4F par les différentes perturbations.

par les décompositions successives des représentations $D_{3/2}$, $D_{5/2}$, $D_{7/2}$ et $D_{9/2}$ du groupe R_3 en représentations irréductibles des groupes cubique et quadratique.

Nous avons fait l'hypothèse de départ que cet état était suffisamment isolé des autres termes de la configuration pour que l'on puisse négliger son mélange avec les autres états.

1) CALCUL DU PARAMÈTRE $A_4^0 \langle r^4 \rangle$. — L'étude de l'ion Cr^{3+} dans le corindon a amené Tanabe et Sugano à calculer les éléments de matrice de l'interaction coulombienne H_Q et du champ cristallin cubique H_C, en négligeant le couplage spin-orbite et le champ cristallin de symétrie inférieure [6]. Ils ont diagonalisé les matrices correspondant aux différents niveaux en utilisant comme fonctions de base les fonctions d'onde de la configuration $3d^3$, et ont schématisé leurs résultats sur un diagramme représentant l'énergie des niveaux en fonction du champ cristallin construit en coordonnées réduites E/B et $10Dq/B$, pour une valeur de $C/B = 4{,}5$ (B et C paramètres de Racah). Ils montrent que, pour une valeur suffisamment faible de Dq, les transitions $(^4F)\,^4A_2 \rightarrow (^4F)\,^4F_2$ et $(^4F)\,^4A_2 \rightarrow (^4F)\,^4F_1$ valent respectivement $10Dq$ et $18Dq$. L'attribution des deux bandes infrarouges à ces transitions a permis d'obtenir la valeur de la composante cubique du champ cristallin :

$$Dq = 300 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

d'où la valeur du paramètre :

$$\boxed{A_4^0 \langle r^4 \rangle = 900 \text{ cm}^{-1}}.$$

2) CALCUL DU PARAMÈTRE $A_4^4 \langle r^4 \rangle$. — Le niveau fondamental dans un champ cubique pur est un niveau $^4A_2$, Γ_8. L'action du champ cubique a donc été calculée sur les états $|\,^4F J \Gamma_8\rangle$, et l'action du champ quadratique a été introduite comme une perturbation sur les niveaux obtenus. Le calcul de cette perturbation n'a été fait que sur le niveau de base, le seul pour lequel il puisse y avoir confrontation avec l'expérience; sous l'action de la composante axiale du champ cristallin, le quadruplet est séparé en deux doublets de Kramers Γ_6^* et Γ_7^*, de nombres quantiques $M_J = \pm 3/2$ et $M_J = \pm 1/2$, dont la dégénérescence ne peut être levée qu'en présence d'un champ magnétique.

L'application du théorème de Wigner-Eckart montre que l'opérateur $U_0^{(2)}$ n'a pas d'influence au premier ordre sur le niveau $^4A_2$, et la séparation des deux doublets du niveau de base, expérimentalement trouvée égale à $-11{,}6$ cm^{-1}, est trop grande pour pouvoir être expliquée par une perturbation au second ordre qui apporterait une contribution de l'ordre de 0,5 cm^{-1}. On peut donc admettre que la séparation entre les deux doublets est due à la seule action des opérateurs $U_4^{(4)}$ et $U_{-4}^{(4)}$, ce qui a permis de calculer la valeur de la constante c ($c = 9$ cm^{-1}) et d'en tirer la valeur paramétrique du coefficient

$$\boxed{A_4^4 \langle r^4 \rangle = 550 \text{ cm}^{-1}}.$$

3) CALCUL DE LA CONSTANTE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE. — L'étude théorique de la décomposition Zeeman de chacun des doublets du niveau de base a été faite par développement de l'hamiltonien

$$\mathcal{H}_M = \beta H(J + S) \quad (\beta \text{ magnéton de Bohr})$$

entre les états $|\,^4F_{9/2}\overset{\pm}{\Gamma}_6^*\rangle$ et $|\,^4F_{9/2}\overset{\pm}{\Gamma}_7^*\rangle$ [13] et a permis d'interpréter les différents résultats expérimentaux.

Les calculs sont faits sur les fonctions d'onde $\sum_J |\,^4F_J \Gamma_8\rangle$ (non modifiées par la perturbation quadratique), et leur détermination fait intervenir le seul

paramètre $Dq/\lambda(\lambda = \frac{\zeta}{2S}$, ζ constante de couplage spin-orbite).

On a pu montrer que les écarts des sous-niveaux Zeeman produits par un champ magnétique parallèle à l'axe étaient proportionnels à l'intensité de ce champ et que, contrairement au résultat obtenu par une méthode de perturbation au deuxième ordre, ils ne dépendent pas linéairement de λ/Dq. Le calcul exact des écarts en fonction de ce paramètre a permis, par comparaison avec les données expérimentales, de déterminer la valeur $-\lambda/Dq = 0{,}45$, d'où, pour $Dq = 300$ cm^{-1} :

$$\boxed{\zeta = -405 \text{ cm}^{-1}}.$$

La constante de couplage spin-orbite de l'ion cobalt gazeux étant $\zeta = -535$ cm^{-1}, on voit que le résultat obtenu est compatible avec l'idée généralement admise que l'intensité du couplage spin-orbite diminue en valeur absolue lorsqu'on passe d'un ion métallique gazeux au même ion situé dans un champ cristallin.

Cette étude de l'état ^4F dans l'approximation d'un champ cristallin faible s'est donc révélée fort intéressante. Elle a permis de rendre compte de façon précise de tous les résultats expérimentaux relatifs au niveau fondamental, et surtout de déterminer les valeurs de trois paramètres, valeurs qui peuvent dès lors être introduites dans l'étude des niveaux excités.

V. **Étude des niveaux excités.** — 1) Étude de l'énergie électrostatique. — Des calculs dans l'approximation du champ faible ont été faits, d'une part sur l'état ^2F, relativement isolé des autres états de la configuration, d'autre part sur l'état ^2G, en faisant l'hypothèse que le mélange, dû au couplage spin-orbite, des niveaux issus de ce dernier avec les niveaux issus de ^4P était négligeable. Les résultats théoriques ainsi obtenus étant incompatibles, dans les deux cas, avec les valeurs expérimentales, ce schéma de calcul a été abandonné et toutes les perturbations ont été considérées comme d'égale importance.

Les seules quantités restant à déterminer sont le coefficient $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ du champ cristallin et l'énergie électrostatique des termes.

A l'intérieur d'une configuration, ces énergies peuvent se représenter en termes d'intégrales de Slater $F^{(k)}$, et nous avons utilisé leurs combinaisons linéaires A, B et C introduites par Racah [14]. Mais le calcul des énergies des états a montré que l'introduction de ces paramètres ne suffisait pas à rendre compte des données expérimentales. Aussi avons-nous cherché, par des considérations d'intensité et de polarisation, à attribuer les bandes du spectre aux différents états; puis nous avons déterminé à quelles valeurs de l'énergie électrostatique correspondait chacun de ces états, compte tenu des perturbations apportées par le champ cristallin et le couplage spin-orbite. Nous avons ensuite tenté de donner une interprétation théorique de ces valeurs.

Nous avons donc fait des calculs pour différentes valeurs de l'énergie électrostatique, et pour chacun d'eux avons fait varier le paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ entre -800 et $+800$ cm^{-1}.

A. *Probabilités de transition et règles de sélection.* — Le spectre d'absorption optique d'un cristal est dû à des transitions issues du niveau de base et se faisant à l'intérieur de la configuration fondamentale, c'est-à-dire entre niveaux de même parité. Cependant, le caractère dipolaire électrique des transitions observées, établi par des études d'intensité et d'anisotropie du rayonnement, s'explique par un mélange avec des fonctions d'onde de niveaux impairs appartenant à des configurations supérieures. Le couplage spin-orbite mélange les états de nombres quantiques S différents, ce qui permet les transitions du quadruplet de base vers les doublets excités, les intensités de ces transitions dépendant de la grandeur de la perturbation quadruplet sur le doublet correspondant (la perturbation doublet sur le quadruplet de base étant pratiquement nulle). Le champ cristallin mélangeant d'autre part les états de nombres quantiques J différents, les règles de sélection font intervenir la symétrie du cristal, et l'application du théorème de Wigner-Eckart aux représentations irréductibles du groupe D_{2d}^* montre que l'on observe les composantes σ (c'est-à-dire polarisées perpendiculairement à l'axe du cristal) pour toutes les transitions, et les composantes π (polarisées parallèlement à l'axe) pour les transitions $\Gamma_6^* \rightarrow \Gamma_6^*$ et $\Gamma_7^* \rightarrow \Gamma_7^*$.

B. *Détermination des énergies des états.* — La bande d'absorption, très intense et très large, de la région rouge du spectre visible a été attribuée à une transition entre le quadruplet de base et les niveaux issus du quadruplet ^4P; on a pu montrer qu'elle comportait, de plus, des transitions vers quelques niveaux issus de ^2G. L'énergie de cette bande nous permet alors d'attribuer, en champ cristallin nul, une énergie de 11 300 cm^{-1} au terme ^4P.

L'attribution de la raie 17 308 cm^{-1} (d'après son énergie et sa polarisation en présence et absence de champ magnétique), à la transition entre le niveau de base et le treizième niveau Γ_7^* de la configuration fondamentale, a permis d'attribuer de façon précise une énergie de 13 600 cm^{-1} à l'état ^2G.

Un calcul approché des fonctions d'onde des différents niveaux de la configuration montre que c'est pour les niveaux doublets issus de l'état ^2P que la perturbation quadruplet est la plus importante (20 % environ). Les transitions vers ces niveaux doivent donc correspondre à des bandes d'intensité relativement grande, ce qui a permis de les attribuer à la bande 19 200 cm^{-1}, et d'en tirer une valeur de l'énergie égale à 15 300 cm^{-1} pour l'état ^2P.

En ce qui concerne les énergies des états ^2H et ^2_aD, le problème est compliqué par le fait que ces états sont extrêmement mélangés par le couplage spin-orbite et par le champ cristallin; leurs énergies n'ont

donc pu être déterminées qu'avec une très mauvaise précision. Il faut toutefois noter que les énergies et les fonctions d'onde des niveaux issus des autres états sont très peu dépendantes des énergies de ${}^2_aD$ et ${}^2H$.

La perturbation quadruplet sur les niveaux de ${}^2F$ est extrêmement petite (inférieure à 1 %) et l'on peut s'attendre à une intensité très faible pour la bande correspondante. Il est donc permis de penser que seule la bande 31 000 cm^{-1} est attribuable à la transition $({}^4F)\ {}^4A_2 \rightarrow {}^2F$, ce qui correspond à une énergie de 27 500 cm^{-1} pour l'état ${}^2F$.

2) Interaction des configurations. — L'ajustement aux données spectrales des valeurs de l'énergie électrostatique a été fait au moyen de considérations purement expérimentales. Nous avons essayé d'expliquer les corrections à apporter aux valeurs calculées au moyen des seuls paramètres de Racah par l'existence d'interactions entre la configuration fondamentale et les configurations supérieures.

L'introduction de l'interaction à deux corps $\alpha L(L+1)$ définie par Trees [15], entre la configuration fondamentale et l'ensemble des autres configurations en différant par deux électrons (la correction βQ, très faible pour les éléments de transition de la série du fer, a été négligée), ne suffit pas pour rendre compte des énergies des états de la configuration d^7. Aussi un calcul complet de l'interaction coulombienne entre les niveaux communs à d^7 et la configuration la plus proche d^6s a-t-il été fait, tenant compte tout à la fois de :

— l'interaction entre les électrons d, fonction des intégrales de Slater $F^{(k)}$;
— l'interaction d'échange entre d et s, caractérisée par l'intégrale radiale d'échange $G^{(l)}$;
— l'interaction entre les deux configurations $3d^7$ et $3d^6\,4s$, fonction de l'intégrale $R_2(dd, ds)$;
— et aussi l'interaction linéaire $\alpha L(L+1)$ avec les configurations plus lointaines.

Les énergies électrostatiques des termes des deux configurations dépendent alors de 9 paramètres : les 3 paramètres de Racah relatifs à chacune des configurations, les intégrales R_2 et $G^{(2)}$ et le paramètre de Trees α. Les 6 états dont les énergies sont connues avec certitude (on prend le niveau de base ${}^4A_2$ comme origine) ne suffisent évidemment pas à déterminer la valeur de 8 paramètres, aussi avons-nous fait quelques hypothèses raisonnables quant à la grandeur de certains d'entre eux : nous avons supposé que les intégrales de Slater avaient les mêmes valeurs dans les deux configurations, et avons attribué aux intégrales $G^{(2)}$ et R_2, ainsi qu'au paramètre α, les valeurs déterminées par Shadmi [16] pour l'ion cobalt gazeux.

La différence d'énergie entre les deux configurations peut être représentée par le paramètre $6A' - 3A$ et est de l'ordre de 62 000 cm^{-1} dans l'ion libre [16]. Dans $CoCs_3Cl_5$, elle a été déterminée grâce à la bande 32 500 cm^{-1} : son intensité relativement importante l'a fait attribuer en effet à une transition entre le quadruplet de base $({}^4F)\ {}^4A_2$ et les niveaux issus de l'état quadruplet de plus basse énergie de la configuration $d^6\,s$. Le calcul de l'énergie de cet état ${}^4D$ a alors permis de trouver :

$$d^7 - d^6\,s \neq 40\,000\ cm^{-1}$$

valeur qui a été introduite dans le calcul de l'interaction entre ces deux configurations.

La méthode utilisée ne rend pas exactement compte des valeurs expérimentales, mais modifie cependant les valeurs calculées dans le sens voulu. Aussi nous a-t-il paru intéressant de tenir compte des effets au second ordre de l'interaction entre la configuration $3d^7$ et l'ensemble des autres configurations en différant par deux électrons. Celle-ci peut être exprimée par l'interaction effective à deux corps correspondant à la théorie linéaire de l'interaction de configuration, et une interaction effective à trois corps. Feneuille [17] a montré que, pour les électrons équivalents, cette dernière pouvait être représentée par deux opérateurs seulement, et a calculé les éléments de matrice t_2 et t_3 correspondant à ces opérateurs, ce qui nous a de nouveau mis en présence d'un nombre de paramètres supérieurs au nombre des données expérimentales sûres.

Nous voyons donc que, quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de l'énergie électrostatique des termes de la configuration $3d^7$, nous ne sommes pas arrivés à rendre compte des valeurs expérimentales de façon précise. Mais, dans tous les cas, le nombre des données était insuffisant vis-à-vis du nombre des paramètres variables. Un calcul de moindres carrés tendant à ajuster ceux-ci n'a donc pu être entrepris, et il a fallu négliger certaines actions entre niveaux de configurations différentes, telles que le couplage spin-orbite et le champ cristallin.

3) Calcul du paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et étude de l'action d'un champ magnétique. — La figure 4 représente le schéma d'énergie des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* de l'ion Co^{2+} placé dans un site de symétrie tétraédrique, en fonction du paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ qui représente l'irrégularité des tétraèdres $CoCl_4^=$. Ces niveaux ont été obtenus en calculant la décomposition des différents termes dans le champ cristallin, les centres de gravité des termes étant pour leur part fournis par l'expérience.

Ce schéma met en évidence, par valeurs croissantes de l'énergie :

— deux groupes de niveaux correspondant aux deux bandes infrarouges;
— un groupe de niveaux issus des états ${}^4P$ et ${}^2G$ et correspondant à la bande 15 300 cm^{-1};
— quatre niveaux issus de ${}^2G$: Γ_6^* (14), Γ_6^* (15), Γ_7^* (13) et Γ_7^* (14), dont les énergies correspondent exactement, pour les deux valeurs du paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ égales à $-450\ cm^{-1}$ et $+350\ cm^{-1}$, aux quatre bandes expérimentales de $CoCs_3Cl_5$: 16 813 cm^{-1} et 17 693 cm^{-1}, non polarisées, 17 308 cm^{-1} et 17 693 cm^{-1}, polarisées σ.

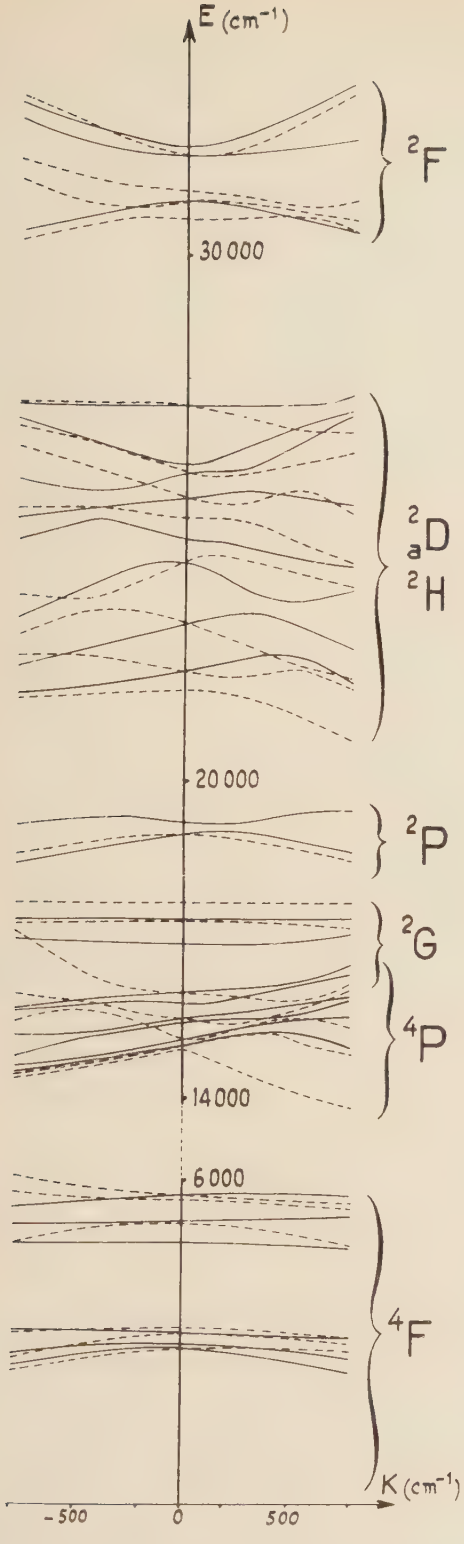

FIG. 4. — Énergie des niveaux de la configuration $3d^7$ en fonction de l'intensité de la partie axiale du champ cristallin.

——— Γ_6 ---- Γ_7.

L'étude théorique de la levée de dégénérescence par un champ magnétique du niveau Γ_7^* (13) a permis, par comparaison avec l'expérience, de choisir entre les deux valeurs trouvées pour l'intensité de la composante axiale du champ cristallin. Ce calcul a été fait par développement de l'hamiltonien $H_M = \beta H(L+S)$ en prenant les fonctions d'onde $\sum_{M_L} \beta(LM_L) \mid \Gamma_0 \Gamma_n^* LM_L \rangle$ comme fonctions de base.

Les séparations δ des sous-niveaux ont été calculées dans les deux cas d'un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe; la figure 5 représente le résul-

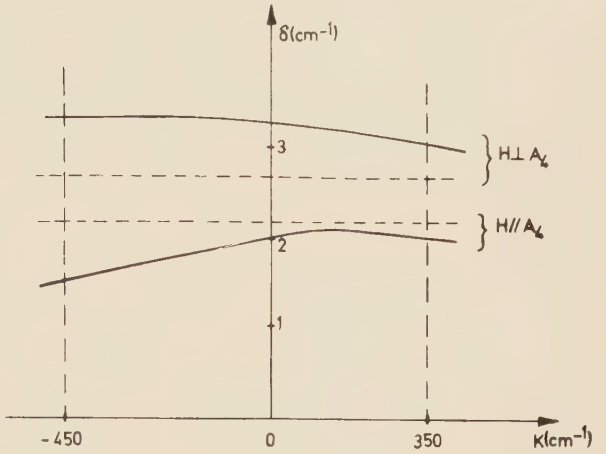

FIG. 5. — Valeurs des écartements des sous-niveaux Zeeman pour un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe :

——— Valeur théorique, fonction de l'intensité de la partie axiale du champ cristallin.
---- Valeur expérimentale.

tat de ce calcul en fonction du paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et montre qu'entre les deux valeurs $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -450\ \text{cm}^{-1}$ et $A_2^0 \langle r^2 \rangle = 350\ \text{cm}^{-1}$, convenables du point de vue énergétique, le meilleur accord a lieu pour :

$$\boxed{A_2^0 \langle r^2 \rangle = 350\ \text{cm}^{-1}}.$$

Les valeurs des séparations ainsi calculées diffèrent légèrement des valeurs expérimentales. L'écart de 7 % observé dans le cas d'un champ magnétique parallèle à l'axe peut être imputé au manque de précision avec lequel sont connues les fonctions d'onde. L'erreur est plus grande dans le cas d'un champ perpendiculaire à l'axe; mais l'existence du niveau voisin Γ_6^* a été négligée, alors que l'influence d'un niveau $M_J = \pm 1/2$ sur un niveau $M_J = \pm 3/2$ distant de 40 cm^{-1} est sûrement importante. Un calcul précis serait cependant inutile ici, cette influence étant du même ordre de grandeur que l'imprécision dans les coefficients des fonctions d'onde.

VI. **Conclusion.** — Le calcul des niveaux d'énergie d'un ion de configuration fondamentale $3d^7$ placé dans

un entourage de symétrie tétraédrique approchée a permis d'interpréter les spectres d'absorption en présence et en absence de champ magnétique du chlorure double de cobalt et de césium $CoCs_3Cl_5$. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin, et nous a amenés à déterminer la valeur des paramètres définissant l'intensité de chacun des termes de l'hamiltonien du système. Ces termes sont relatifs d'une part à l'ion cobalt même, d'autre part à l'entourage cristallin. Les paramètres représentant celui-ci ont été déduits de l'expérience, et leurs valeurs ont confirmé le fait que le cobalt se trouvait ici dans un champ cristallin d'intensité comparable à celle des autres interactions.

En ce qui concerne les termes relatifs à l'ion cobalt, la comparaison de leur grandeur dans le cas de l'ion gazeux et dans celui où cet ion se trouve au sein du complexe cristallin a montré que, dans ce dernier cas, les intensités des termes de l'hamiltonien se trouvaient notablement réduites, qu'il s'agisse des paramètres de Racah, des distances entre configurations ou du couplage spin-orbite. En ce qui concerne les énergies électrostatiques des termes, les valeurs trouvées sont assez mal expliquées. La théorie du champ cristallin, en fait, ne rend pas compte du changement d'énergie des états de l'ion libre. Ceci explique que cette théorie convienne particulièrement bien dans le cas des champs faibles, où les énergies électrostatiques ne se trouvent pas modifiées, et dans ceux du champ fort, pour lesquels l'interaction coulombienne est traitée comme une perturbation. Notre étude prend donc sa place entre les études faites sur les terres rares d'une part, sur le rubis d'autre part, en mettant en évidence les limites de la théorie utilisée.

Manuscrit reçu le 7 février 1967.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Powell (H. M.), Wells (A. F.), *J. Chem. Soc.*, London, 1935, 359.

[2] Figgis (B. N.), Gerloch (M.), Mason (R.), *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 506.

[3] Orgel (L. E.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1004.

[4] Weakliem (H. A.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2117.

[5] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **263**, 925.

[6] Tanabe (Y.), Sugano (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, **9**, 766, cité par Margerie (J.), *J. Physique*, 1965, **26**, 277.

[7] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 2170.

[8] Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 3970.

[9] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **261**, 1259.

[10] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 115.

[11] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 1215.

[12] Pelletier-Allard (N.), *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **259**, 2999.

[13] Feneuille (S.), Pelletier-Allard (N.), *J. Physique*, 1965, **26**, 226.

[14] Racah (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 438.

[15] Trees (R. E.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 756.

[16] Shadmi (Y.), *Bull. Res. Counc. Israël*, 1962, **10** F, 109.

[17] Feneuille (S.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, 23.